

На правах рукописи

**Михайловская Зоя Алексеевна**

**НИЗКОСИММЕТРИЧНЫЕ ВИСМУТСОДЕРЖАЩИЕ  
СЛОЖНЫЕ ОКСИДЫ С КОЛОНЧАТОЙ СТРУКТУРОЙ:  
СИНТЕЗ, СТРОЕНИЕ, СВОЙСТВА**

02.00.04 - физическая химия

**А В Т О Р Е Ф Е Р А Т**  
диссертации на соискание ученой степени  
кандидата химических наук

Екатеринбург – 2014

Работа выполнена на кафедре аналитической химии ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина»

Научный руководитель:

кандидат химических наук, доцент  
**Буянова Елена Станиславовна**

Официальные оппоненты:

**Митрофанов Валентин Яковлевич,**  
доктор физико-математических наук,  
ФГБУН Институт металлургии УрО РАН,  
ведущий научный сотрудник  
лаборатории статистики и кинетики процессов

**Журавлев Виктор Дмитриевич,**  
кандидат химических наук,  
ФГБУН Институт химии твердого тела  
УрО РАН,  
заведующий лабораторией химии  
соединений редкоземельных элементов

Ведущая организация:

ФГБОУ ВПО «Санкт-Петербургский  
государственный университет»

Защита состоится 17 июня 2014 года в 14.00 на заседании диссертационного совета Д 212.285.23 на базе ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина» (620000, Екатеринбург, пр. Ленина, 51, зал диссертационных советов, комн. 248).

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте ФГАОУ ВПО «Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина», <http://dissovet.science.urfu.ru/news2/>

Автореферат разослан “\_\_\_” апреля 2014г.

Ученый секретарь диссертационного совета,  
кандидат химических наук, доцент



Л.К. Неудачина

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

### **Актуальность темы**

Сложноокисидные соединения могут применяться в качестве твердых электролитов, газовых сенсоров, газоразрядных мембран, как катализаторы и материалы катодов и анодов в твердооксидных топливных элементах. В настоящее время наиболее распространенным и востребованным материалом с кислородно-ионной проводимостью является стабилизированный диоксид циркония (YSZ). Недостатки его применения – высокая рабочая температура (~ 1270 K), проблемы химической и механической совместимости с материалами электродов, довольно высокая стоимость. В качестве альтернативы предлагают соединения на основе оксида висмута, имеющие при ~1000-1090 K лучшую кислородно-ионную проводимость, чем YSZ, но при охлаждении часто испытывающие фазовые переходы, негативно сказывающиеся на их механических и электрофизических свойствах.

В последние годы в системе Bi-Mo-O был найден ряд фаз, обладающих практически 100% кислородно-ионной проводимостью. Одной из таких фаз является сложный оксид  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$  ( $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ), имеющий уникальную колончатую низкосимметричную (моноклинную или триклинную) структуру. Сам  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  имеет проводимость несколько худшую по сравнению, например, с семейством BIMEVOX, однако допирование  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  приводит к улучшению электропроводящих характеристик до значений порядка  $10^{-2}$ - $10^{-3}$  См/см при 773 K, что позволяет предполагать довольно широкие перспективы для практического применения данных материалов в качестве мембран электрохимических устройств.

### **Степень разработанности темы исследования**

Специфика структуры  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  заключается в наличии бесконечных колонок  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n$ , вытянутых вдоль оси *y* и окруженных полиэдрами  $[\text{MoO}_4]$  и «изолированными» ионами висмута. Допирование атомами-заместителями, влияющее на проводящие характеристики молибдата висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , в большинстве случаев может быть произведено в полиэдры и изолированные позиции без изменения строения и состава колонок  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_n$ , приводя к следующим формулам твердых растворов:  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  (Me – допант). Поиск составов сложных оксидов, обладающих максимальным значением кислородной проводимости и не проявляющих резкого её снижения при уменьшении симметрии, ведется довольно активно. Однако открытыми остаются вопросы, связанные с выбором и обоснованием оптимальных методик синтеза, описанием структуры, механизмов проводимости незамещенного и допированного  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ . Отсутствует единое мнение о структуре незамещенного  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , и основанном на ее особенностях механизме ионной проводимости. Не сформирована целостная модель характера и места внедрения того или иного замещающего компонента в структуру молибдата висмута, не обсуждаются возможности кристаллизации замещенного  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  в моноклинной или триклинной симметрии. Отсутствует согласованность в вопросах влияния иона – заместителя на физико-химические, в том числе, электропроводящие свойства сложного оксида. Принципиально установленным можно считать преимущественно кислородно-ионный характер проводимости колончатого молибдата висмута, однако работ по изучению ионного транспорта в замещенных молибдатах висмута с колончатой структурой нет. Практически отсутствуют сведения о процессах спекания керамики из порошков рассматриваемых соединений, ее функциональных характеристиках, таких как пористость, морфология поверхности, КТР (коэффициент термического расширения).

Настоящая работа сосредоточена на комплексном исследовании замещенных составов низкосимметричных молибдатов висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , а именно, решении проблем получения, определения областей устойчивого существования, особенностей кристаллической структуры, функциональных, в том числе, электротранспортных характеристик порошков и керамики.

Работа проводилась в рамках тематики грантов и конкурсов:

- «Механизм формирования, структура и функциональные характеристики сложных оксидов в системах  $\text{Bi}-(\text{Nb}, \text{Mo})-\text{O}$ », РФФИ (грант № 12-03-31119 мол\_а);
- «Новые низкосимметричные колончатые молибдаты висмута: синтез, кристаллическая структура и физико-химические характеристики», РФФИ (грант № 12-03-00464);
- «Перовскитоподобные оксидные материалы со смешанным типом проводимости как катоды для висмутсодержащих твердых электролитов», РФФИ (грант № 12-03-00953);
- «Механизм формирования, структура и функциональные характеристики сложных оксидов в системе  $\text{Bi}-(\text{Nb}, \text{Mo})-\text{O}$ », грант ФЦП "Научные и научно-педагогические кадры инновационной России" на 2009 - 2013 годы», соглашение №14.132.21.1455;
- Конкурса на проведение научных исследований аспирантами, молодыми учеными и кандидатами наук Уральского федерального университета в 2012 и 2013 годах в рамках реализации программы развития УрФУ.

### **Цели и задачи работы**

Целями работы являлись поиск новых составов, разработка оптимальных методов получения замещенных молибдатов висмута на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , обладающих уникальной колончатой структурой; установление взаимосвязи состава, температурных и концентрационных областей устойчивого существования, специфики структуры и свойств твердых растворов в новом классе кислородно-ионных проводников на основе низкосимметричного молибдата висмута.

Реализация поставленной цели достигалась путем решения следующих задач:

- Установление особенностей синтеза твердых растворов на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , отвечающих общим формулам:  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ , где  $\text{Me}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$  (IIА группа Периодической системы),  $\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$  (триада железа) и  $\text{V}$  с использованием различных вариантов твердофазного метода, применением растворных технологий.
- Получение, структурная аттестация, определение границ областей гомогенности и областей существования различных кристаллических модификаций указанных твердых растворов.
- Исследование особенностей кристаллической структуры различных полиморфных модификаций замещенного молибдата висмута в широком температурном интервале методами рентгено- и нейтронографического анализа.
- Получение керамических материалов из синтезированных порошков твердых растворов на основе низкосимметричного молибдата висмута и их всесторонняя аттестация.
- Измерение общей электропроводности керамических образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  в зависимости от температуры и состава методом импедансной спектроскопии.
- Установление взаимосвязи состава и структурных особенностей с электропроводящими свойствами твердых растворов. Выявление составов, наиболее

перспективных с точки зрения использования в качестве компонентов электрохимических устройств.

### **Научная новизна**

- Впервые систематически исследованы процессы фазообразования и установлены общие закономерности синтеза твердых растворов на основе колончатого молибдата висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  различными методами (твердофазный синтез, метод соосаждения, золь-гель метод), определены оптимальные условия получения однофазных материалов;
- Впервые синтезированы серии твердых растворов составов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13-x}\text{Mg}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , для которых определены границы областей гомогенности, структурные параметры и концентрационные интервалы существования полиморфных модификаций;
- Уточнена кристаллическая структура Fe- и Co- замещенных составов на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , рассчитаны координаты атомов, заселенности позиций, установлена специфика кислородной подрешетки. С использованием данных нейтронной и рентгеновской дифракции для  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34\pm\delta}$  впервые предложена модель структуры замещенного молибдата висмута, кристаллизующегося в триклинной симметрии.
- Впервые выполнены подробные исследования структуры Fe-, Co-, Mg-, Ca-, Sr-, Ba- замещенных молибдатов висмута в широком температурном интервале с использованием рентгеновской порошковой дифракции, и Fe- замещенных молибдатов висмута с использованием нейтронной дифракции. Выявлены закономерности изменения симметрии и параметров элементарной ячейки в зависимости от термодинамических параметров среды.
- С использованием нейтронографических исследований для образца  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$  обнаружены структурные различия между низкотемпературной и высокотемпературной формой элементарной ячейки кристалла. Впервые предложена модель высокотемпературной моноклинной формы замещенного молибдата висмута на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ;
- Впервые комплексом методов проанализирован состав порошковых и керамических образцов в объеме и на поверхности, показана необходимость не только фазового, но и элементного локального и общего контроля содержания висмута, молибдена и допирующего элемента в получаемом продукте;
- Изучены условия неизотермического спекания, определены пористость и термомеханические характеристики спеченных образцов, исследована морфология поверхности полученной керамики;
- Впервые методом импедансной спектроскопии исследованы электротранспортные свойства керамических материалов на основе замещенных молибдатов висмута составов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13-x}\text{Mg}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  в широких температурных и концентрационных интервалах; показано, что изменение проводимости материалов в высокотемпературном и среднетемпературном интервале соотносится с изменениями в кислородной подрешетке соединений, обладающих моноклинной структурой.

### **Теоретическая и практическая значимость работы**

Представленная работа вносит существенный вклад в понимание механизмов получения, особенностей строения и транспортных свойств низкосимметричных замещенных молибдатов висмута с уникальными колончатыми фрагментами. Теоретическая значимость работы обусловлена существенной научной новизной

полученных результатов, являющихся приоритетными для всего семейства висмутосодержащих оксидов и молибдатов висмута, в частности. В работе выявлен целый ряд новых проблем, связанных с физико-химическими свойствами семейства колончатых молибдатов висмута, что может послужить стимулом к возникновению углубленного интереса к этим системам. Данные об особенностях синтеза замещенных молибдатов висмута на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , специфике кристаллической структуры в широком диапазоне температур и составов, термической устойчивости, параметрах электропроводности могут быть использованы при создании материалов мембран для электрохимических устройств, а также в качестве справочного материала при написании статей и обзоров. Результаты настоящей работы могут быть включены в состав демонстрационного материала для курсов лекций и практических занятий по различным разделам физической химии, химии твердого тела и кристаллохимии.

#### **Методология и методы исследования**

Общая методология работы отвечает нахождению взаимосвязи «состав – кристаллическая структура – свойство». Для этого привлечены современные теоретические представления и новейшая экспериментальная база, использованы разнообразные методы исследования. Синтез порошков замещенных молибдатов висмута проведен при помощи твердофазного, золь-гель метода и метода соосаждения. Для определения фазового состава и кристаллической структуры образцов использована рентгеновская и нейтронная порошковая дифракция с последующей обработкой результатов полнопрофильным методом Ритвелда. Химический состав материалов контролировали с использованием атомно-абсорбционного, атомно-эмиссионного и рентгеновского энергодисперсионного методов анализа. Качество порошков и керамических брикетов оценивали с помощью денситометрического, dilatометрического анализа, сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии. Термические эффекты изучены методом дифференциального термического анализа. Электрические свойства материалов исследованы в широком диапазоне температур методом спектроскопии электрохимического импеданса.

#### **Положения, выносимые на защиту**

1. Установленные закономерности фазообразования при синтезе исследуемых соединений различными методами (твердофазный синтез, метод соосаждения, золь-гель метод) и сформулированные на этой основе оптимальные условия получения замещенных молибдатов висмута общего состава  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ .
2. Определенные и уточненные области гомогенности, температурные и концентрационные области существования полиморфных модификаций твердых растворов на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  различного состава.
3. Модели кристаллической структуры триклинной, низкотемпературной и высокотемпературной моноклинной модификаций замещенных молибдатов висмута. Закономерности изменения структурных параметров соединений при варьировании температуры.
4. Параметры процессов спекания порошков замещенных молибдатов висмута, термомеханические и морфологические свойства керамики из исследуемых материалов.
5. Характер и особенности импедансных диаграмм, температурных и концентрационных зависимостей проводимости полиморфных модификаций твердых растворов на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  с различными допантами.

### **Степень достоверности и апробация результатов**

Достоверность результатов работы определяется: комплексным подходом к получению и анализу результатов; использованием современного оборудования последнего поколения; апробацией работы на международных и российских конференциях, публикациями в высокорейтинговых отечественных и зарубежных научных журналах. Основные результаты работы докладывались и обсуждались на следующих конференциях, школах и семинарах: 18<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics (Warsaw, 2011); 19<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics (Kyoto, 2013); XIX Менделеевский Съезд по общей и прикладной химии (Волгоград, 2011); 11 Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» (Черноголовка, 2012); Всероссийская конференция с международным участием «Топливные элементы и энергоустановки на их основе» (Черноголовка, 2013); VIII Всероссийская конференция «Керамика и композиционные материалы» (Сыктывкар, 2013); Пятая Всероссийская конференция с международным участием «Химия поверхности и нанотехнология» (Санкт-Петербург-Хилово, 2012); Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ-2012» (Москва, 2012); Вторая школа-конференция для молодых ученых «Дифракционные методы исследования вещества: от молекул к кристаллам и наноматериалам». (Черноголовка, 2010); Всероссийская научная школа для молодёжи «Современная нейтронография: фундаментальные и прикладные исследования функциональных и наноструктурированных материалов» (Дубна, 2010); Всероссийская молодежная конференция «Химия под знаком Сигма» (Казань, 2012); Терморентгенография и рентгенография наноматериалов: II Всероссийская школа-семинара для молодых ученых и аспирантов (Екатеринбург, 2012); V Всероссийская конференция студентов и аспирантов «Химия в современном мире» (Санкт-Петербург, 2011); XXI-XXIII Российская молодежная научная конференция «Проблемы теоретической и экспериментальной химии» (Екатеринбург, 2011-2013); XLVI Школа ФГБУ «ПИАФ» по физике конденсированного состояния (Санкт-Петербург, 2012); 50-51 Международная научная студенческая конференция «Студент и научно-технический прогресс» (Новосибирск, 2012-2013); VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам «Менделеев-2013» (Санкт-Петербург, 2013); IX Всероссийская научно-техническая конференция студентов, аспирантов и молодых ученых с международным участием «Молодежь и наука» (Красноярск, 2013); Всероссийская научная конференция «Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи» (Иркутск, 2013); Конференция «Химия в федеральных университетах» (Екатеринбург, 2013). Исследования, реализованные в рамках диссертационной работы, прошли авторитетный экспертный контроль и удостоились наград на конкурсах: Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах в рамках Всероссийского фестиваля науки (Казань, 2011); XIV областной конкурс научно-исследовательских работ студентов учреждений высшего и среднего профессионального образования свердловской области «Научный Олимп» (Екатеринбург, 2011).

### **Публикации**

Материалы диссертационной работы представлены в 20 публикациях, в том числе 4 статьях и 16 тезисах докладов, материалах всероссийских и международных конференций.

### Структура и объем диссертации

Диссертационная работа состоит из введения, трех глав, выводов, списка литературы. Она изложена на 152 страницах машинописного текста, включая 29 таблиц и 63 рисунка. Список литературы содержит 122 наименования.

## ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность темы, описана степень ее разработанности; сформулирована цель работы; показана научная новизна, теоретическое и практическое значение работы; описана методология и методы исследования; приведены положения, выносимые на защиту, описана степень достоверности и апробация результатов работы.

В первой главе рассмотрены и проанализированы литературные данные, посвященные различным соединениям системы  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3$ , методам их синтеза и физико-химическим характеристикам. Подробно рассмотрены свойства и специфика структуры колончатых молибдатов висмута, показаны варианты замещения матричного соединения  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ . Отмечено, что низкосимметричные молибдаты висмута на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  являются предметом непрекращающихся исследований и дискуссий. До сих пор не решены многие вопросы, связанные с проблемами получения материалов, отсутствует единое мнение о структуре  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ . Описание механизмов проводимости, базирующееся на основе структурных моделей, содержит исключаяющие подходы. Открытыми остаются вопросы, касающиеся механизма замещения, отсутствует согласованность в вопросах влияния иона – заместителя на различные свойства сложного оксида. Не обсуждаются подробности образования, температурные и концентрационные границы существования моноклинной или триклинной модификаций и их структурные особенности.

Во второй главе дана характеристика исходных соединений, рассмотрены методы синтеза и экспериментальные методики исследования.

Для синтеза твердых растворов на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  использовали оксиды и карбонаты:  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  (ос.ч.),  $\text{MoO}_3$  (ос.ч.),  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (ос.ч.),  $\text{Co}_3\text{O}_4$  (ос.ч.),  $\text{NiO}$  (ос.ч.),  $\text{V}_2\text{O}_5$  (ос.ч.),  $\text{MgCO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{CaCO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{SrCO}_3$  (ч.д.а.),  $\text{BaCO}_3$  (ч.д.а.). Синтез по растворным технологиям вели при участии водорастворимых реагентов  $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{NH}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$  (ч.д.а.),  $\text{HNO}_3$  (ос.ч.).

**Синтез** твердых растворов осуществляли по стандартной керамической и растворным (соосаждение и золь-гель) технологиям.

**Рентгенофазовый анализ (РФА)** проводили с помощью рентгеновского автоматизированного дифрактометра D8 ADVANCE Bruker ( $\text{Cu-K}\alpha$  излучение,  $\beta$ -фильтр, позиционно-чувствительный детектор VÅNTEC-1, шаг  $\Delta 2\theta \approx 0.007^\circ$ , время накопления в точке 164 с). Анализ фазового состава и расчет кристаллографических параметров осуществляли с использованием программных пакетов DIFFRAC<sup>plus</sup> EVA, Match-DEMO, Celref и баз данных PDF4+ ICDD, COD и AMCSO. Съемку образцов для полнопрофильного анализа по методу Ритвелда в диапазоне углов  $2\theta = 5\text{--}90^\circ$  проводили с выдержкой 851 с в точке. Высокотемпературные рентгенографические исследования выполнены в камере Anton Paar XRD-900 в диапазоне температур 303–1023 К на воздухе с шагом по температуре 10 и 50 К при нагреве и охлаждении соответственно. Скорость нагрева и охлаждения составляла 0.5 К/с, выдержка перед съёмкой на



заданной температуре - 30 с. Все дифракционные исследования проведены на оборудовании ЦКП «Урал-М» (ИМЕТ УрО РАН).

**Нейтронографические исследования** образца  $\text{Bi}_{12.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  проведены на стационарном исследовательском атомном реакторе ИВВ-2М (Институт физики металлов УрО РАН г. Заречный). При измерениях использовали дифрактометр Д-7А, расположенный на горизонтальном канале реактора и оснащенный двойным монохроматором. Длина волны монохроматических нейтронов  $\lambda=1.5255\text{\AA}$ , угловое разрешение дифрактометра  $\Delta d/d=0.02$ , диапазон углов  $2\theta=1.30\dots126.00$  с шагом  $0.05$  градуса и выдержкой  $20$  сек в точке. Образцы молибдата висмута, допированные железом ( $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$ ), исследованы с помощью дифрактометра высокого разрешения исследовательского центра ISIS (Лаборатория Резерфорда-Эпплтона, Великобритания). При комнатной температуре получены данные с порошков  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$ . Высокотемпературная дифракция нейтронов исследована для образца  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34\pm\delta}$  в диапазоне  $573\text{ K} - 1023\text{ K}$  с шагом  $50\text{ K}$ . Определение и уточнение структурных параметров и позиций атомов кислорода из суммарных дифракционных данных нейтронографии и рентгенографии проведено методом полнопрофильного анализа Ритвелда.

**Денситометрический анализ** порошков проводили измерением пикнометрической плотности. Для определения объемной плотности керамических брикетов образцы взвешивали гидростатически, определяя массу брикета, погруженного в дистиллированную воду. Полную пористость образцов, содержащих открытые и изолированные пустотные каналы, рассчитывали по результатам измерения пикнометрической и объемной плотностей керамики.

**Дилатометрический анализ** выполнен с помощью дилатометра DIL 402 C Netzsch с вакуум-плотной печью, при скорости нагрева  $2$  градуса в минуту, в интервале температур  $298\text{--}923\text{ K}$ .

**Дифференциальный термический анализ** проведен в температурном интервале  $293\text{--}973\text{ K}$  с использованием термоанализатора STA 409 PC Luxx, Netzsch. В качестве стандарта использовали оксид алюминия.

**Распределение частиц порошков по размерам** определено методом лазерного светорассеяния на анализаторе дисперсности SALD-7101 Shimadzu.

**Микроскопические исследования** проведены с помощью сканирующего электронного (растрового) микроскопа JEOL JSM 6390LA.

**Локальный энергодисперсионный микроанализ** выполнен с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM 6390LA и энергодисперсионной приставки JEOL JED 2300 в ИХТТ УрО РАН.

**Исследование методом просвечивающей электронной микроскопии** для образца  $\text{Bi}_{12.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  реализовано с помощью просвечивающего электронного микроскопа FEI Titan 80-300 (Вюрцбургский университет Юлиуса-Максимилиана, Германия).

**Элементный анализ** образцов выполняли методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно связанной плазмой и атомно-абсорбционной спектроскопии на спектрометрах iCAP 6500 и Solar M6 Thermo Scientific.

**Общую электропроводность** измеряли двухконтактным методом с платиновыми электродами с помощью импедансной спектроскопии (импедансметры Z-350M, Z-3000 фирмы "Elins") в диапазоне температур  $1123\text{--}498\text{ K}$  в режиме охлаждения.

**Третья глава** включает в себя описание и обсуждение результатов по следующим основным разделам: общая характеристика соединений семейства колончатых

молибдатов висмута; структурные особенности твердых растворов на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ; транспортные характеристики твердых растворов на основе молибдата висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ .

**Общая характеристика соединений семейства колончатых молибдатов висмута**

*Молибдаты висмута на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ ): выбор замещающих ионов*

Молибдат висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  кристаллизуется в моноклинной симметрии, ниже  $\sim 350^\circ\text{C}$  имеет триклинное искажение (пр.гр.  $P-1$ ,  $a=11.746\text{\AA}$ ,  $b=5.799\text{\AA}$ ,  $c=24.792\text{\AA}$ ,  $\alpha=89.95^\circ$ ,  $\beta=102.90^\circ$ ,  $\gamma=89.95^\circ$ [1]). Допирование  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  в большинстве случаев реализуется путем замещения изолированных позиций висмута или позиций молибдена, возможно замещение обеих подрешеток одновременно.

Планирование путей возможного замещения  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  проведено с целенаправленным рассмотрением двух вариантов: в подрешетку молибдена ( $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ ); в подрешетку изолированных позиций висмута ( $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ). В качестве допантов выбраны различные по электронному строению и кристаллохимическим характеристикам металлы-заместители: из IIА подгруппы Периодической системы (Mg, Ca, Sr, Ba), триады железа (Fe, Co, Ni) и ванадий V. За степень окисления ионов-допантов в соединениях приняты наиболее устойчивые состояния и степени окисления этих металлов в исходных оксидах. На основе анализа координационного окружения ионов [2] спрогнозированы следующие пути замещения: для железа, кобальта, магния – замещение обеих подрешеток, для никеля и ванадия – замещение подрешетки молибдена, для кальция, стронция бария – подрешетки изолированных ионов висмута. Все высказанные теоретические предположки подтверждены экспериментально. Результаты определения границ областей гомогенности твердых растворов и типов замещения приведены в таблице 1. Например, для Fe, V выявлено направленное замещение подрешетки молибдена, металлов IIА группы – замещение подрешетки висмута.

Таблица 1 – Границы областей гомогенности и областей существования полиморфных модификаций твердых растворов на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

Допант	Триклинная модификация	Моноклинная модификация
	замещение в подрешетку висмута: $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	
Mg	$x \leq 0.1$	$0.2 \leq x \leq 0.4$
Ca, Sr, Ba	$x \leq 0.4$	$0.5 \leq x \leq 0.7$
Co	$x \leq 0.05$	$0.1 \leq x \leq 0.2$
V	замещение в подрешетку молибдена: $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}_y\text{O}_{34\pm\delta}$	
	$y \leq 0.2$	$0.3 < y \leq 0.7$
	$y \leq 0.2$	$0.3 < y \leq 0.35$
	$x \leq 0.05$	$0.1 \leq x \leq 0.2$
	замещения не происходит	

*Получение низкосимметричных молибдатов висмута на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$ ) и аттестация незамещенного  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$*

Для установления общих закономерностей и выбора оптимальных методов синтеза твердых растворов на основе  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$  изучены особенности фазообразования при синтезе ряда молибдатов висмута с использованием различных вариантов твердофазного метода, синтеза с соосаждением и золь-гель метода.

Установлено, что образование твердых растворов на основе молибдата висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  при синтезе твердофазным методом идет через стадии формирования промежуточных соединений  $\text{Bi}_{38}\text{Mo}_7\text{O}_{78}$  и  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ; сложных оксидов висмута и металла-допанта. При синтезе с использованием растворимых реагентов в качестве примесей присутствует значительное количество  $\alpha$ -фазы ( $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$ ), гидроксид висмута,  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ . Анализ продуктов реакции после различных стадий температурной обработки показал, что в случае введения в процесс синтеза процедуры закаливания образцов, количество и концентрация промежуточных соединений значительно уменьшаются, и конечный однофазный продукт образуется при температуре 1073–1123 К. Преимуществ растворяемых технологий не выявлено. С учетом особенностей фазообразования все исследуемые в настоящей работе образцы получены по следующей оптимальной методике синтеза: 1 стадия - отжиг при 873 К в течение 24 часов и закаливание в воду комнатной температуры, 2 стадия – отжиг при 1123 К в течение 48 часов с медленным охлаждением.

Матричное соединение  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  кристаллизуется при комнатной температуре в триклинной симметрии (Пр. гр.  $P-1$ ). Рентгенограмма представлена на рисунке 1, на вставке справа приведены характерные области для триклинной и моноклинной модификаций. Рассчитаны параметры элементарной ячейки  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ :  $a=11.7989 \text{ \AA}$ ,  $b=5.803 \text{ \AA}$ ,  $c=24.744 \text{ \AA}$ ,  $\alpha=89.87^\circ$ ,  $\beta=102.75^\circ$ ,  $\gamma=89.90^\circ$ ,  $V=1652.40 \text{ \AA}^3$ . Теоретическая плотность соответствует экспериментальному значению  $7.53 \text{ г/см}^3$ , что согласуется с работами Vannier [3, 4]. Высокотемпературными рентгеновскими исследованиями структуры  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  доказано наличие полиморфного перехода из триклинной в моноклинную модификацию в интервале 583–623 К. При повышении температуры параметры элементарной ячейки изменяются линейно, при переходе в моноклинную модификацию наблюдается незначительное сжатие элементарной ячейки.

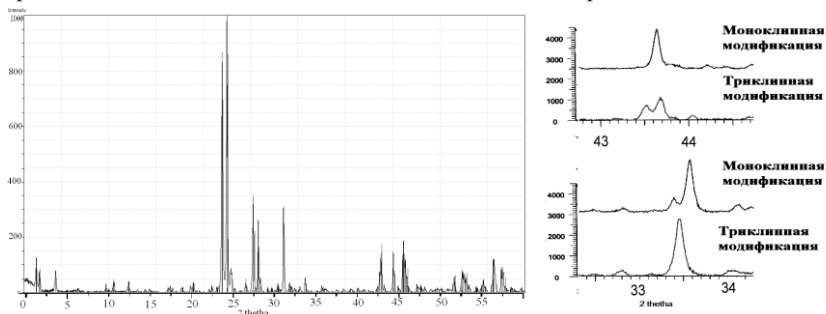


Рисунок 1 – Вид рентгенограммы колончатого молибдата висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и области спектра, характерные для триклинной и моноклинной модификаций

#### *Морфологические характеристики порошков и керамики низкосимметричных молибдатов висмута*

В работе впервые получены новые серии твердых растворов  $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13-x}\text{Mg}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ . Синтезированы и исследованы во всем концентрационном интервале сложные оксиды  $\text{Bi}_{13-x}\text{MeIIA}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $\text{MeIIA}=\text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$ ). Характеристики синтезированных порошков устанавливались комплексом современных физико-химических методов. Размер частиц порошков различных составов, полученных по керамической технологии, золь-гель и методом

соосаждения находится в пределах 0.1-30 мкм. Отмечена высокая способность частиц порошка к агломерации. Динамика спекания порошков исследована методом дилатометрии. Пример зависимостей изменения длины брикета с температурой приведен на рисунке 2. Активная фаза спекания начинается при  $\sim 873$  К, заканчивается при 1123-1133 К. Ход зависимостей идентичен для всех образцов и характеризует динамику спекания систем с колончатыми структурами. Исходя из полученных данных, выбран оптимальный режим для изготовления плотноспеченных брикетов – 1123 К в течение суток. Наблюдается образование плотной керамики, отличающейся крупными зернами и небольшими, сферическими, изолированными порами (пример на рисунке 4). Анализ элементного состава порошков, поверхности и скола керамических брикетов (атомно-эмиссионная, атомно-абсорбционная спектроскопия, рентгеновский энергодисперсионный микроанализ) показал соответствие концентраций металлов в конечном продукте формульным значениям. Пористость керамических брикетов определена методом гидростатического взвешивания и не превысила в среднем 5%.

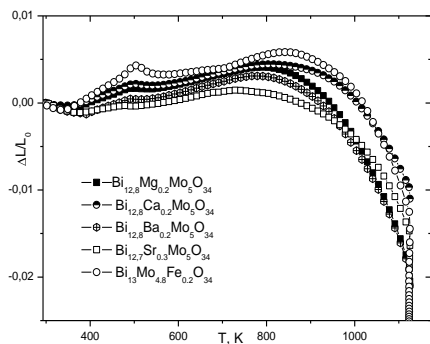


Рисунок 2 – Кривые спекания керамических образцов замещенного  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

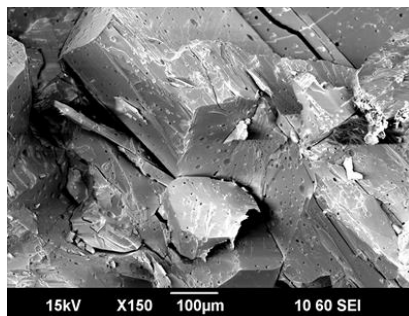


Рисунок 3 – Скол керамического брикета  $\text{Bi}_{12.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$

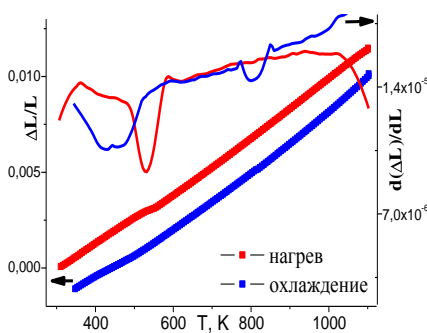


Рисунок 4 – Дилатометрическая кривая спеченного брикета  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{34\pm\delta}$

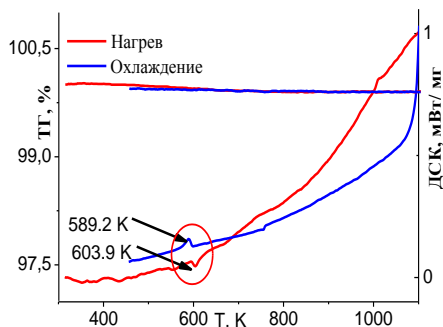


Рисунок 5 – ТГА и ДСК кривые образца  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{34\pm\delta}$  (триклинная симметрия)

Коэффициент термического расширения для всех серий замещенных молибдатов висмута составил  $(14-16) \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Типичная дилатометрическая кривая представлена на рисунке 5. С помощью высокотемпературных дилатометрических и термогравиметрических исследований проведена оценка термической устойчивости и наличия полиморфизма в исследуемых системах. Для образцов, кристаллизующихся в моноклинной симметрии при комнатной температуре, изменения массы образца и термических эффектов в исследуемом диапазоне температур (303-1123 К) не наблюдалось, что говорит об отсутствии фазовых переходов и согласуется с кристаллографическими данными. Для образцов молибдатов висмута, кристаллизующихся при комнатной температуре в триклинной модификации (незамещенный молибдат висмута и составы с малыми концентрациями допанта), имеются эффекты на кривых ДСК, отвечающие фазовому переходу в моноклинную модификацию при повышении температуры (см. рисунок 6). Установлено, что значения КТР триклинной и моноклинной модификаций образцов близки, следовательно, резкого изменения их объема при фазовом переходе не происходит.

**Структурные особенности твердых растворов на основе  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$**

Для всех серий замещенных молибдатов висмута рассчитаны параметры элементарной ячейки и выявлены закономерности их изменения в зависимости от концентрации допанта. Наблюдается монотонный характер зависимости параметров от состава в рамках одной серии и одной структурной модификации. При увеличении концентрации допанта и переходе в моноклинную модификацию происходит сжатие элементарной ячейки, особенно заметное для составов с ионом-заместителем малого радиуса. На рисунке 6 в качестве примера приведены зависимости объема элементарной ячейки от состава для молибдата висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , замещенного металлами ПА группы. Выделена область, соответствующая смене структурной модификации. Рассчитанные значения рентгенографической плотности соответствуют экспериментальным значениям (в качестве примера см. таблицу 2).

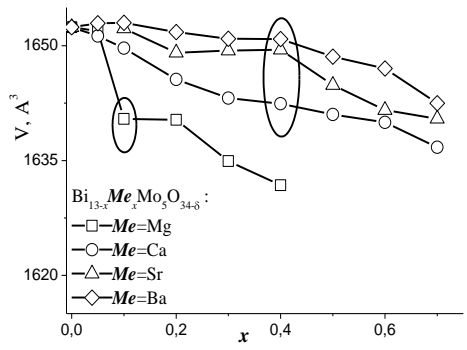


Рисунок 6 – Изменение объема элементарной ячейки сложных оксидов  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  с увеличением концентрации допанта. выделены области фазовых переходов

Таблица 2 – Теоретические и экспериментальные значения плотности на примере сложных оксидов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{34\pm\delta}$

Состав, у	Плотность, г/см³		
	рентгенографическая	пикнометрическая, $\pm 0.05$	$\rho_{\text{пикн}} / \rho_{\text{рентг}}$ , %
0.2	7.55	7.44	99
0.4	7.56	7.47	98
0.6	7.57	7.48	99
0.7	7.58	7.50	99

В работе по результатам нейтронографических исследований высокого разрешения (центр ISIS, Великобритания) впервые предложена модель триклинной структуры замещенного железом колончатого молибдата висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34\pm\delta}$  (при комнатной температуре). Модель структуры твердого раствора, по сравнению с моделью структуры матричного соединения, включает дополнительную позицию кислорода O19, что способствует формированию кислородных полиэдров в виде двух сопряженных тригональных бипирамид (см. рисунок 7).

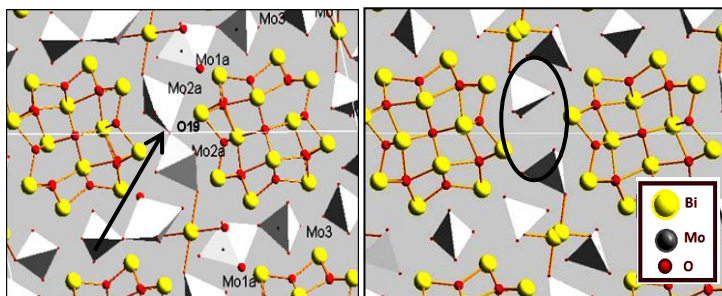


Рисунок 7 – Структура  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34\pm\delta}$ : проекция на плоскость  $xOz$  (слева) в сравнении со структурой  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  (справа)

На примере серий  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-3}\text{Fe}_x\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  выявлено образование в моноклинной структуре замещенных составов молибдата висмута цепей тригональных бипирамид  $\text{MoO}_5$  как следствие воздействия допантов. Указанные полиэдры локализованы не дискретно, а образуют цепи  $[\text{Mo}(1)\text{O}_5] - [\text{Mo}(3)\text{O}_5] - [\text{Mo}(1)\text{O}_5]$ . При этом добавочная позиция кислорода O19 отсутствует, что сопровождается небольшим уменьшением объема элементарной ячейки по сравнению с триклинной модификацией. На рисунке 8 приведено сравнение фрагментов структуры замещенного и незамещенного  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ .

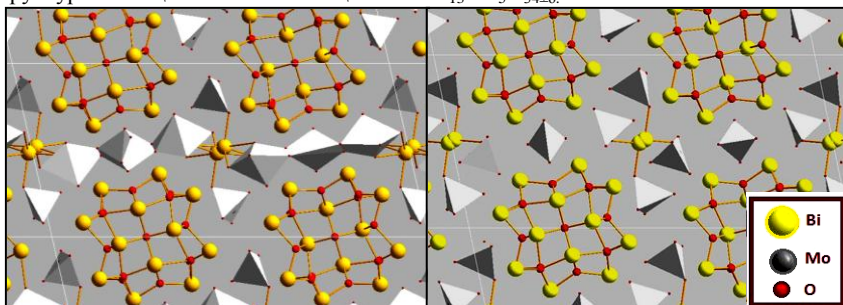


Рисунок 8 – Фрагменты структуры (проекции на плоскость  $xOz$ ) сложных оксидов  $\text{Bi}_{12.8}\text{Co}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  (слева) и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  (справа). Видно искажение молибден-кислородных полиэдров

Проведенные высокотемпературные рентгенографические и нейтронографические исследования замещенных молибдатов висмута позволили впервые обосновать существование двух моноклинной форм элементарной ячейки. Для недопированного  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и замещенных молибдатов висмута,

кристаллизующихся в триклинной симметрии, при увеличении температуры и переходе в моноклинную модификацию наблюдается сжатие элементарной ячейки. Для сложных оксидов, кристаллизующихся при комнатной температуре в моноклинной симметрии, такой эффект отсутствует. В рамках одной модификации происходит линейное изменение параметров элементарной ячейки с температурой, однако в области высоких температур наблюдается отклонение от линейности (рисунок 9).

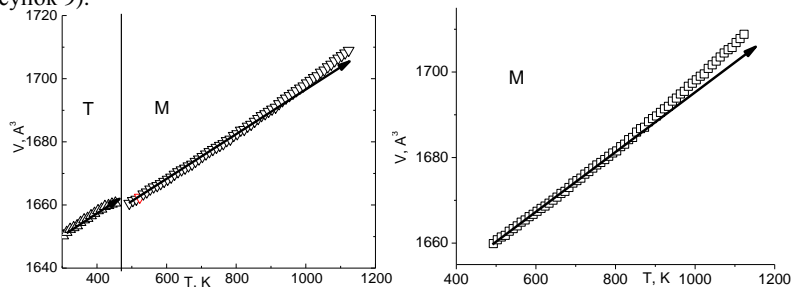


Рисунок 9 – Изменение объема элементарной ячейки от температуры для образцов молибдатов висмута, кристаллизующихся в триклинной (Т) симметрии ( $\text{Bi}_{12.6}\text{Ca}_{0.4}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ) моноклинной (М) симметрии ( $\text{Bi}_{12.9}\text{Co}_{0.1}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ). Показаны области линейного изменения объема элементарной ячейки

Анализ отклонений проведен на примере образца  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34\pm\delta}$ , для которого построены модели моноклинной структуры при 623 и 1023 К (рисунок 10). Выявлено, что при повышении температуры происходит разупорядочение молибден-кислородных полиэдров. За счет раздвоения позиции Mo3 и появления добавочной позиции кислорода (O18a) в подрешетке Mo-O появляется связка из трех тригональных бипирамид, находящихся в непосредственной близости от изолированного иона висмута. Различие низкотемпературной (НМ) и высокотемпературной форм (ВМ) моноклинной модификации заключается в строении полиэдра Mo3-кислород: тетраэдр для НМ-формы и тригональная бипирамида  $\text{Mo}_3\text{O}_5$  для ВМ-формы. Подобные перегруппировки в подрешетке кислорода могут приводить к отклонению параметров структуры от линейных зависимостей в области высоких температур, а также к изменению физико-химических свойств, что наблюдалось для всех составов рассматриваемых твердых растворов.

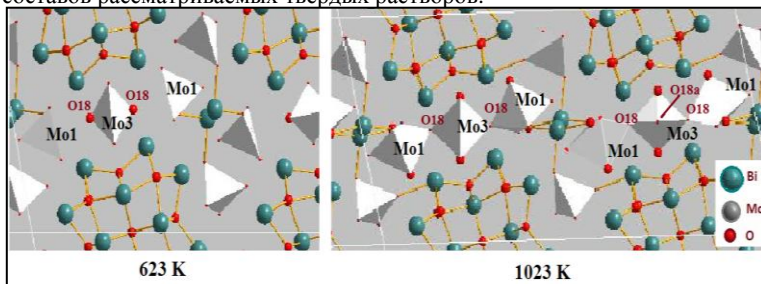


Рисунок 10 – Структура низкотемпературной (НМ) и высокотемпературной (ВМ) моноклинной модификации  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34\pm\delta}$ : вид координационного окружения  $\text{MoO}_n$  полиэдров в указанных модификациях (НМ - слева, ВМ - справа)

### Транспортные характеристики твердых растворов на основе молибдата висмута $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_3\text{O}_{34\pm\delta}$

Электропроводность керамических образцов сложных оксидов исследована методом импедансной спектроскопии. Для анализа импедансных спектров в совокупности с экспериментальными данными использован метод эквивалентных схем и процедура фитинга методом МНК с помощью программы Zview software (Version 2.6b, Scribner Associates, Inc.). Годографы импеданса исследованных соединений имеют вид, типичный для поликристаллических ионных проводников (рисунок 13). В области верхних температур (выше  $\sim 823\text{--}873\text{ K}$ ) для всех сложных оксидов годограф импеданса представляет собой асимметричный полукруг или два различимых сопряженных полукруга, отсекающих нижней левой границей значение, отличное от нуля (рисунок 13). Эквивалентная схема включает сопротивления и элементы постоянной фазы CPE. Значения емкостной составляющей постоянного фазового элемента (CPE1-T и CPE2-T)  $10^{-5}\text{--}10^{-6}\text{ Ф}$  позволяют приписать их сочетание с сопротивлениями R2 и R3 электродному процессу, а сопротивление образца описывается параметром R1 [6]. При понижении температуры эквивалентная схема (рисунок 13) изменяется. Соединение R1+CPE1 относится к общему сопротивлению образца («емкость» CPE1  $\sim 10^{-11}\text{ Ф}$ ) и описывает малый полукруг, R2+CPE2 относится к электродному процессу («емкость» CPE2  $\sim 10^{-6}\text{ Ф}$ ), Ws – элемент Варбурга – характеризует затрудненный с понижением температуры диффузионный процесс и вносит основной вклад в сопротивление системы. Во всем исследованном диапазоне температур разделение общего сопротивления на внутримерную и междомерную компоненты провести невозможно, а диффузионные процессы выявляются только при понижении температуры. Высокотемпературные и низкотемпературные эквивалентные схемы основаны на блочно-слоистой модели. Значения величин параметров такой эквивалентной схемы на примере образца  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$  представлены в таблице 3.

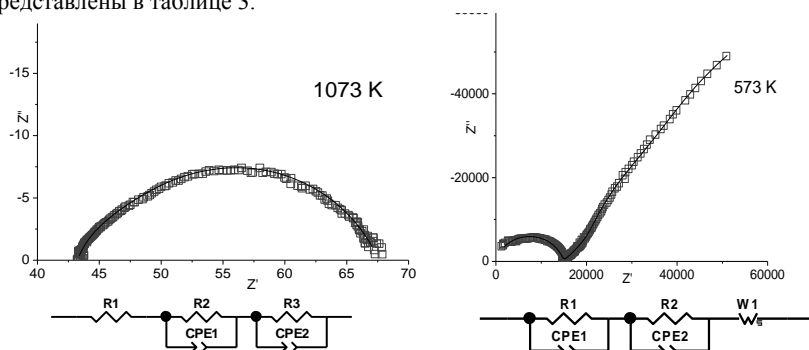


Рисунок 13 – Эквивалентные схемы и типичные годографы импеданса на примере  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$  молибдатов висмута: в высокотемпературной (слева) и низкотемпературной (справа) области. Точками обозначены экспериментальные данные, сплошной линией – модельная зависимость



По результатам анализа годографов импеданса построены температурные и концентрационные зависимости проводимости твердых растворов. На рисунке 14 представлены типичные политермы проводимости твердых растворов на основе молибдата висмута с различными заместителями. Ход зависимостей согласуется с концентрационными интервалами существования структурных модификаций: при наличии фазовых переходов из моноклинной в триклинную модификацию на политермах фиксируется изменение наклона зависимостей. Однако помимо ожидаемого перехода из триклинной в моноклинную симметрию и обратно, анализ температурных зависимостей электропроводности незамещенного  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и твердых растворов на его основе показал небольшое изменение энергии активации, наблюдающееся в диапазоне ~673-873 К при сохранении моноклинной структуры образцов.

Поэтому для корректного описания зависимости электропроводности замещенных молибдатов висмута от температуры в работе впервые выделено три диапазона этой зависимости: низкотемпературный (НТ), относящийся к триклинной

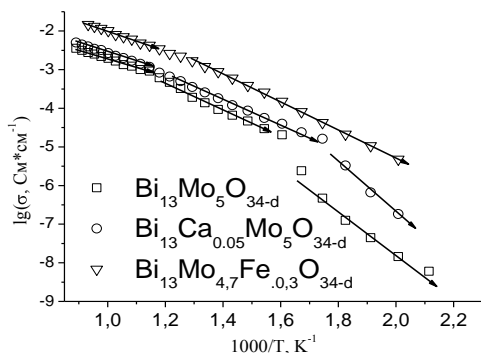


Рисунок 14 – Типичные политермы проводимости образцов замещенных молибдатов висмута. Выделены прямолинейные участки с различными углами наклона

$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  показано в таблице 4. Совместный анализ результатов импедансных и структурных исследований показал, что изменение проводимости материалов в высокотемпературном и среднетемпературном интервале соотносится с изменениями

Таблица 3 – Значения параметров эквивалентных схем для образца  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$  при 573 и 1073 К

1073 К		573 К	
Параметр	Значение	Параметр	Значение
R1, Ом	43	R1, Ом	$1.5 \times 10^4$
R2, Ом	2.3	CPE1-T, Ф	$1.3 \times 10^{-10}$
CPE1-T, Ф	$2.4 \times 10^{-5}$	CPE1-P	0.86
CPE1-P	0.83	R2, Ом	$8.8 \times 10^4$
R3, Ом	22	CPE2-T, Ф	$2.2 \times 10^{-6}$
CPE2-T, Ф	$4.3 \times 10^{-5}$	CPE2-P	0.77
CPE2-P	0.73	W1-R, Ом	$3.2 \times 10^4$
		W1-T	0.13
		W1-P	0.47

модификации, средне- (СТ) и высокотемпературные (ВТ), относящиеся к низкотемпературной (НМ) и высокотемпературной (ВМ) моноклинной модификации (см. рисунок 14). Низкотемпературный интервал характеризуется наибольшими значениями энергии активации ( $E_{\text{акт}}$  (НТ)=0.9-1.3 эВ). Средне- и высокотемпературные участки зависимости электропроводности от температуры по величине энергии активации различаются незначительно ( $E_{\text{акт}}$  (ВТ)=0.5-0.6 эВ;  $E_{\text{акт}}$  (СТ)=0.65-0.8 эВ), что на примере сложных оксидов

Таблица 4 – Значения энергии активации проводимости на примере сложных оксидов  $\text{Bi}_{13-x}\text{Mo}_5\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$

Сложный оксид	$E_{\text{акт}}$ (ВТ)*, эВ	$E_{\text{акт}}$ (СТ)*, эВ	$E_{\text{акт}}$ (НТ)*, эВ
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	0.5	0.65	1.20
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_{34\pm\delta}$	0.55	0.70	1.20
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34\pm\delta}$	0.55	0.70	0.90
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{34\pm\delta}$	0.55	0.70	0.90
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$	0.55	0.75	
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}_{34\pm\delta}$	0.55	0.75	

\*ВТ-высокотемпературный интервал, ВМ модификация;  
СТ-среднетемпературный интервал, НМ модификация;  
НТ-низкотемпературный интервал, триклинная модификация;

в кислородной подрешетке оксидов в рамках моноклинной модификации, связано с разупорядочением кислородных полиэдров и появлением в структуре твердого раствора сопряженных  $\text{Mo-O}$  тригональных бипирамид.

Типичные двумерные температурные и трехмерные концентрационно-термические зависимости электропроводности получены для всех серий замещенного молибдата висмута. В качестве примера на рисунке 15 представлены графики для  $\text{Bi}_{13-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ . Зависимость электропроводности от концентрации допанта имеет параболический вид с максимумом вблизи «переходного состояния»: области моноклинной модификации в начале концентрационного интервала ( $x=0.1-0.3$ ); или триклинной модификации с угловыми параметрами, близкими к  $90^\circ$ . В этот момент структура характеризуется наибольшими искажениями и существенно разупорядочена, что может способствовать формированию дополнительных междоузельных позиций кислорода и улучшению транспортных характеристик оксида.

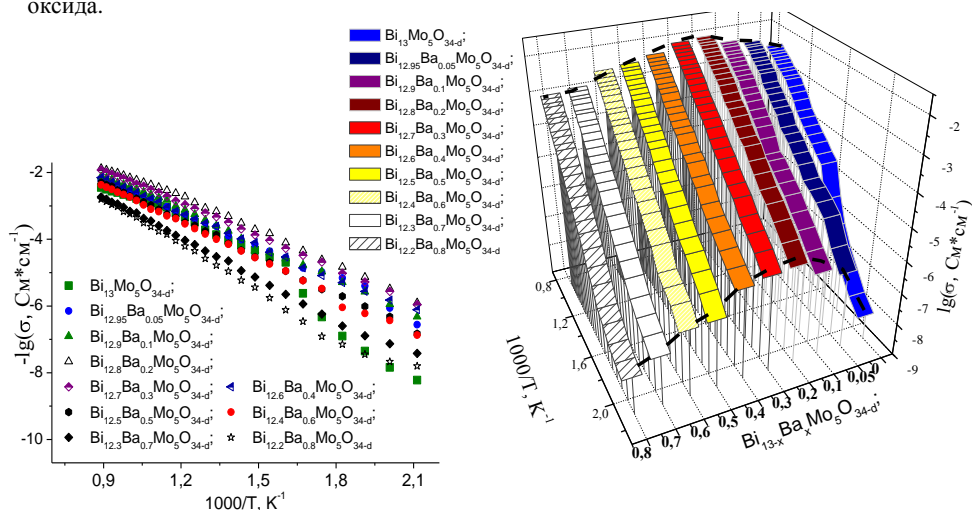


Рисунок 15 – Зависимости электропроводности от температуры для серии  $\text{Bi}_{13-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  в двумерном и трехмерном представлении

Таблица 5 –Сравнение величин электропроводности для замещенных молибдатов висмута и кислородно-ионных проводников на основе замещенного диоксида церия CGO и циркония YSZ

Соединение	$\lg \sigma_{973K}, \text{См}^* \text{см}^{-1}$	$\lg \sigma_{623K}, \text{См}^* \text{см}^{-1}$
$\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$	-2.2	-3.9
$\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$	-2.1	-3.8
$\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ [7]	$\sim -1.9$	$\sim -5$
YSZ [8]	$\sim -(1-2)$	$\sim -(3.5-4.5)$

температур влияние заместителей примерно одинаково, и не зависит от типа подрешетки и природы допанта. При замещении элементами ПА группы наблюдается монотонное увеличение значения проводимости в ряду от Mg к Ba, что согласуется со сжатием элементарной ячейки в ряду Ba-Sr-Ca-Mg и уменьшением, вследствие этого, подвижности иона кислорода при переходе от барий- к магний-замещенным молибдатам висмута. Наибольшую электропроводность имеет состав  $\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ . Среди серии сложных оксидов  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  лучшим по проводящим характеристикам является замещенный молибдат висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$ . Как видно из приведенной таблицы 5, по значениям проводимости они сопоставимы с известными проводниками на основе диоксида церия и циркония.

Таким образом, по совокупности электрофизических характеристик, термической и структурной устойчивости, замещенные молибдаты висмута с колончатой структурой можно считать перспективными материалами для использования в электрохимических устройствах.

### Выводы

1. Систематически исследованы процессы фазообразования и установлены общие закономерности синтеза твердых растворов на основе колончатого молибдата висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , отвечающих общим формулам:  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ , где Me=Mg, Ca, Sr, Ba, Fe, Co, V различными методами (твердофазный синтез, метод соосаждения, золь-гель метод), определены оптимальные условия получения однофазных материалов.

2. Получены серии твердых растворов замещения на основе молибдата висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ , определены их области гомогенности и границы существования триклинной и моноклинной модификаций:

триклинная модификация, замещение в подрешетку молибдена:  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $y \leq 0.2$ ),  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $y \leq 0.05$ );

триклинная модификация, замещение в подрешетку висмута:  $\text{Bi}_{13-x}\text{Mg}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x \leq 0.1$ ),  $\text{Bi}_{13-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x \leq 0.4$ ),  $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x \leq 0.05$ );

моноклинная модификация, замещение в подрешетку молибдена:  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $y \leq 0.35$ ),  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{V}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $y \leq 0.7$ ),  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Co}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $y \leq 0.2$ );

Лучшие образцы имеют электропроводность на 1-2 порядка выше, чем у  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ . Сравнение значений общей электропроводности составов с различными допантами показало, что в области низких и средних температур замещение в подрешетку висмута обеспечивает более эффективную модификацию электропроводящих свойств. В области высоких

моноклинная модификация, замещение в подрешетку висмута:  $\text{Bi}_{13-x}\text{Mg}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x \leq 0.4$ ),  $\text{Bi}_{13-x}\text{Ca}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13-x}\text{Sr}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ ,  $\text{Bi}_{13-x}\text{Ba}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x \leq 0.7$ ),  $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  ( $x \leq 0.2$ ).

3. Выявлены закономерности изменения симметрии и параметров элементарной ячейки различных полиморфных модификаций замещенного молибдата висмута  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  в зависимости от температуры. На примере  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.9}\text{Fe}_{0.1}\text{O}_{34\pm\delta}$  впервые предложена модель триклинной модификации, для  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$  обнаружены структурные различия между низкотемпературной и высокотемпературной формой моноклинной элементарной ячейки. На примере  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Fe}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13-x}\text{Co}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  выявлено образование в структуре замещенных составов молибдата висмута цепей тригональных бипирамид  $\text{MoO}_5$  как следствие воздействия допантов.

4. Изучены условия неизотермического спекания, определены пористость, коэффициент термического расширения  $(14-16) \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$  плотно спеченных керамических образцов, исследован состав, морфология поверхности и объема брикетов.

5. Измерена общая электропроводность керамических образцов твердых растворов  $\text{Bi}_{13-x}\text{Me}_x\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{5-y}\text{Me}_y\text{O}_{34\pm\delta}$  в зависимости от температуры и состава методом импедансной спектроскопии. Выявлены характер и особенности импедансных спектров, построены температурные и концентрационные зависимости электропроводности исследуемых материалов.

6. Установлена взаимосвязь состава и структурных особенностей с электропроводящими свойствами твердых растворов. Показано, что изменение проводимости материалов в высокотемпературном и среднетемпературном интервале соотносится с изменениями в кислородной подрешетке соединений и обусловлено разупорядочением кислородных полиэдров с появлением в структуре твердого раствора сопряженных  $\text{Mo-O}$  тригональных бипирамид. Для всех концентрационных серий наибольшую проводимость имеют образцы с «переходной» (из триклинной в моноклинную) симметрией. Выявлены составы, наиболее перспективные с точки зрения использования в качестве компонентов электрохимических устройств -  $\text{Bi}_{12.8}\text{Ba}_{0.2}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$  и  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_{4.7}\text{Fe}_{0.3}\text{O}_{34\pm\delta}$ .

### Цитируемая литература:

1. Buttrey D. J. The structure of  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$  / D. J. Buttrey., T. Vogt, G. P. A Yapc et al. // Mater. Res. Bull. – 1997. – V. 32. – № 7. – P. 947-962.
2. Shannon R. D. Effective ionic radii in oxides and fluorides / R. D. Shannon, C. T. Prewitt // Acta Cryst. – 1969 – V. 25. – P. 925-946.
3. Vannier R. N.  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_6$  Solid Solution Type in the  $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--MoO}_3\text{--V}_2\text{O}_5$  Ternary Diagram / R. N. Vannier, G. Mairesse, F. Abraham [et al.] // J. Solid State Chem. – 1996 – V. 122. – № 2. – P. 394-406.
4. Vannier R. N. A new class of mono-dimensional bismuth-based oxide anion conductors with a structure based on  $[\text{Bi}_{12}\text{O}_{14}]_\infty$  columns R. N. Vannier, S. Danz ., G. Nowogrocki [et al.] // Solid State Ionics. – 2000. – V. 136-137. – P. 51-59.
5. Ling C. D. Local Structure, Dynamics, and the Mechanisms of Oxide Ionic Conduction in  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$  / C. D. Ling, W. Miiller, M. R. Johnson, [et al.] // Chem. Mater. – 2012. – V. 24. – P. 4607-4614.

6. Irvine J. T. Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy / S. J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West // *Advanced Materials*. – 1990. – V. 2. – № 3. – P. 132–138.
7. Pikalova E. Yu. CeO<sub>2</sub> based materials doped with lanthanides for applications in intermediate temperature electrochemical devices / E. Yu. Pikalova, A. A. Murashkina, V. I. Maragou, [et al.] // *Inter. J. Hydrogen Energy*. – 2011. – V. 36. – № 10. – P. 6175–6183.
8. Joo J. H. Electrical conductivity of YSZ film grown by pulsed laser deposition / J. H. Joo, G. M. Choi // *Solid State Ionics*. – 2006. – V. 177. – № 10–11. – P. 1053–1057.

**Результаты диссертационной работы изложены в следующих основных публикациях:**

**Статьи, опубликованные в рецензируемых научных журналах и изданиях, определенных ВАК:**

1. Морозова М. В. Получение и характеристики катодных материалов из семейства перовскитоподобных сложных оксидов для кислородпроводящих молибдатов висмута / М. В. Морозова, З. А. Михайловская, Е. С. Буянова и др. // *Вестник Казанского технологического университета*. – 2012. – № 14. – С. 206–209.
2. Mikhailovskaya Z. A. Cobalt-doped Bi<sub>26</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>69</sub>: Crystal structure and conductivity / Z. A. Mikhailovskaya, E. S. Buyanova, S. A. Petrova et al // *J. Solid State Chem*. – 2013. – V. 204 – P. 9–15.
3. Михайловская З. А. Структура и электропроводность Bi<sub>26</sub>Mo<sub>10</sub>O<sub>69</sub>, допированного кобальтом / З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, С. А. Петрова и др. // *Журнал неорганической химии*. – 2013. – Т. 58. – № 6 – С. 787–792.
4. Михайловская З. А. Кислородно-ионные проводники на основе замещенных молибдатов висмута с колончатыми структурными фрагментами / З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, С. А. Петрова и др. // *Электрохимия*. – 2013. – № 7. – С. 738–744

**Тезисы докладов и научные труды конференций:**

5. Mikhailovskaya Z. A Synthesis and electrical properties of bitmuth molybdate based ceramics / Z. A. Mikhailovskaya, M. V. Morozova, E. S. Buyanova et al // 18<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics – Book of poster abstracts, Warsaw, Poland – Warsaw, 2011. – P. 490.
6. Михайловская З. А. Кристаллическая структура и электропроводность нового класса твердых растворов на основе колончатых молибдатов висмута / З. А. Михайловская // Всероссийский конкурс научно-исследовательских работ студентов и аспирантов в области химических наук и наук о материалах: сборник научных работ победителей конкурса. Казань, 2011. – Т II. – С. 323–361.
7. Михайловская З. А. Электролитические материалы на основе молибдатов висмута с колончатой структурой / З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, С. А. Петрова // XIX Менделеевский съезд по общей и прикладной химии – Тезисы докладов – Волгоград: ИУНЛ ВолгГТУ, 2011. – Т. 2. – С. 442.
8. Михайловская З. А. Кислородно-ионные проводники на основе замещенных молибдатов висмута с колончатыми структурными фрагментами / З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, В. М. Жуковский // 11 Международное Собрание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» – Труды совещания – Черноголовка, 2012 – С. 291.
9. Михайловская З. А. Синтез ультрадисперсных порошков молибдата висмута для создания плотных кислородпроводящих керамических мембран / З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, С. А. Петрова, В. М. Жуковский // Пятая Всероссийская конференция (с международным участием) «Химия поверхности и

нанотехнология» – Тезисы докладов – Санкт-Петербург-Хилово: СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2012. – С. 82-84.

10. Михайловская З. А. Синтез, структура и проводимость кобальт-замещенного  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5}$  / З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, В. М. Жуковский // 11 Международное Совещание «Фундаментальные проблемы ионики твердого тела» – Труды совещания – Черноголовка, 2012 – С. 293.

11. Михайловская З. А. Синтез и свойства электролитов на основе колончатых молибдатов висмута / З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, М. В. Морозова, и др. / Химия твердого тела и функциональные материалы – 2012 – Сборник тезисов докладов Всероссийской конференции – Екатеринбург. 2012. – С. 225.

12. Михайловская З. А. Синтез и строение Са-, Ва- допированных молибдатов висмута с колончатой структурой / З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, И. В. Николаенко, С. А. Петрова // Терморентгенография и рентгенография наноматериалов – Труды II Всероссийской школы-семинара для молодых ученых и аспирантов – Екатеринбург, 2012. – С. 126-133.

13. Михайловская З. А. Синтез и строение замещенных молибдатов висмута с колончатыми структурными фрагментами / З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, С. А. Петрова // XXII Российская молодежная научная конференция, посвященная 100-летию со дня рождения А.А. Тагер – Тезисы докладов – Екатеринбург: Изд-во Урал ун-та, 2012. – С. 214-215.

14. Михайловская З. А. Замещенные молибдаты висмута с колончатой структурной: синтез, строение, свойства / З. А. Михайловская // Материалы 50-й Международной научной студенческой конференции «Студент и научно-технический прогресс» – Тезисы докладов. Химия – Новосибирск, 2012. – С.125.

15. Михайловская З. А. Низкосимметричные молибдаты висмута на основе  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34\pm\delta}$ : синтез, структура, свойства / З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, С. А. Петрова, В. М. Жуковский // Керамика и композиционные материалы – Материалы докладов VIII Всероссийской конференции – Сыктывкар, 2013. – С.58-60.

16. Mikhailovskaya Z. A. Synthesis, structure and conductivity of doped  $\text{Bi}_{13}\text{Mo}_5\text{O}_{34.5\pm\delta}$  / Z. A. Mikhailovskaya, M. V. Morozova, E. S. Buyanova, S. A. Petrova // The 19<sup>th</sup> International Conference on Solid State Ionics. Program, Kyoto, Japan – Kyoto, 2013 – P. Thu-D-109.

17. Михайловская З. А. Одномерные кислород-ионные проводники на базе низкосимметричных молибдатов висмута  $\text{Bi}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69}$  / З. А. Михайловская, Е. С. Буянова, С. А. Петрова, В. М. Жуковский // Топливные элементы и энергоустановки на их основе – Сборник тезисов Всероссийской конференции с международным участием – Черноголовка, 2013. – С. 105-106.

18. Михайловская З. А. Синтез и свойства перовскитоподобных сложных оксидов как катодных материалов для кислородпроводящих молибдатов висмута / З. А. Михайловская, С. А. Петрова, Е. С. Буянова и др. // Рациональное природопользование и передовые технологии материалов: ежегодное производственно-практическое издание ЦКП «Рациональное природопользование и передовые технологии материалов» – УрО РАН: Екатеринбург, 2013. – С. 43-47.

19. Михайловская З. А. Синтез, структура и свойства низкосимметричных молибдатов висмута / З. А. Михайловская, А. А. Тимофеева // «Менделеев-2013» - VII Всероссийская конференция молодых ученых, аспирантов и студентов с международным участием по химии и наноматериалам – Тезисы докладов – Санкт-Петербург, 2013. – С. 80-82.

20. Михайловская З. А. Керамические материалы на основе замещенных молибдатов висмута  $\text{Vb}_{26}\text{Mo}_{10}\text{O}_{69\pm\delta}$  / З. А. Михайловская, С. А. Петрова, В. М. Жуковский // Теоретическая и экспериментальная химия глазами молодежи – Тезисы докладов Всероссийской научной конференции – Иркутск, 2013. – С. 35-36.

В заключение, автор хотел бы поблагодарить научного руководителя к.х.н. Буянову Елену Станиславовну за неоценимые советы и замечания при обсуждении результатов работы. Автор выражает особую признательность сотрудникам Института Металлургии УрО РАН и лично Петровой Софье Александровне и Захарову Роберту Григорьевичу. Также автор благодарит сотрудника Вюрцбургского Университета Таракину Надежду Владимировну и сотрудника Института химии твердого тела УрО РАН Николаенко Ирину Владимировну за организацию микроскопических исследований. Автор выражает благодарность профессору кафедры аналитической химии Жуковскому Владимиру Михайловичу за привитую веру в своё дело, и доценту кафедры аналитической химии Морозовой Марии Витальевне за поддержку и неоценимую помощь в организационных вопросах. Автор особенно благодарен доктору Исааку Абрахамсу (Университет Лондона им. Королевы Марии, Великобритания) за организацию уникальных нейтронографических экспериментов и обсуждение их результатов.